

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/029313 A1

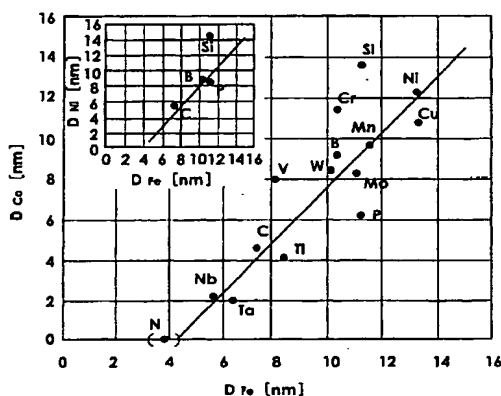
(51) 国際特許分類: C22C 33/02, 1/05, B22F 1/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012530  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 30 日 (30.09.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-287950 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ナノ技術研究所 (NANO TECHNOLOGY INSTITUTE, INC) [JP/JP]; 〒758-0011 山口県 萩市大字椿東  
字梶ヶ原 2 2 3 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三浦 春松  
(MIURA, Harumatsu) [JP/JP]; 〒665-0022 兵庫県 宝塚市野上 6-5-1 3-2 0 3 Hyogo (JP). 宮尾 信昭  
(MIYAO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒572-0001 大阪府 寝屋川市成田東町 2 0 番 1 9 号 Osaka (JP). 小川  
英典 (OGAWA, Hidenori) [JP/JP]; 〒566-0023 大阪府 摂津市正雀 2-7-2 7 Osaka (JP). 小田 和生  
(ODA, Kazuo) [JP/JP]; 〒759-3622 山口県 阿武郡阿武町大字奈古 3 0 3 2-5 Yamaguchi (JP). 勝村 宗英  
(KATSUMURA, Munehide) [JP/JP]; 〒761-0104 香川県 高松市高松町 4 7 7-2 2 Kagawa (JP). 水谷 勝  
(MIZUTANI, Masaru) [JP/JP]; 〒145-0071 東京都 大田区田園調布 2-5 6-1 2 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NANO-CRYSTAL AUSTENITIC METAL BULK MATERIAL HAVING HIGH HARDNESS, HIGH STRENGTH AND TOUGHNESS, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法



(57) Abstract: A nano-crystal metal bulk material which comprises an aggregate of metal nano crystal grains, wherein it further comprises an oxide, nitride, carbide, boride or the like of a metal or metalloid between the above nano crystal grains and/or inside of the grain as a substance inhibiting the growth of the crystal grain; and a method for producing the nano-crystal metal bulk material which comprises subjecting respective fine powders of the components of the nano-crystal metal bulk material to mechanical alloying (MA) by means of a ball mill or the like to prepare nano metal powders, and then subjecting the powders to a massing and forming treatment such as hot massing and forming, for example, spark plasma sintering, extruding or rolling, or explosion forming. The nano-crystal metal bulk material exhibits high hardness, high strength and toughness.

(57) 要約: 高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法を提供する。金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物、窒化物、炭化物、硼化物等を存在させてなるものである。ナノ金属バルク材形成成分の各微粉末を、ボールミル等を用いてメカニカルアロ

[続葉有]

WO 2004/029313 A1



(74) 代理人: 村田 幸雄 (MURATA, Yukio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲ビル 3 階 東京知財事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

イング (MA) することによって、ナノ金属粉末を製造した後、粉末を放電プラズマ焼結、押出し成形、圧延等で熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理して高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材となす。

## 明 細 書

### 高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法

#### 技術分野

この発明は、金属、特に高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

金属材料の強さ、硬さは、ペッチの関係式が示すように、結晶粒径 $D$ が小さくなるほど増加し、このような関係は $D$ が数十 $\text{nm}$ 付近までは同じように成立するので、結晶粒径をナノサイズレベルまで超微細化することは、金属材料を強化する最も重要な手段の一つである。

一方、結晶粒径をナノサイズレベルまで超微細化すると、多くの金属材料では、 $0.5T_m$  ( $T_m$ : 融点 (K)) 以上の温度域において超塑性という特異な現象を示すようになる。

この現象を利用すると、高い融点ないし、融解温度のため、その塑性加工などが非常に難しい材料でも比較的低い温度でその変形加工処理が可能となる。

さらにまた、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性元素では、結晶粒径 $D$ がミクロンのオーダの範囲にある場合とは逆に、ナノオーダの粒径範囲では $D$ は小になるほど、保磁力が低下し、軟磁性特性が向上するという報告もみられる。

しかし、溶解法で製造されている多くの金属材料の結晶粒径 $D$ は、通常数ミクロン～数千ミクロンであり、後処理によっても $D$ をナノオーダにすることは難しく、例えば、鋼の結晶粒径微細化プロセスとして重要な制御圧延の場合でも、その到達できる粒径の下限は $4\sim 5\mu\text{m}$ 程度である。従って、このような通常の方法では、ナノサイズまでに粒径を微細化した材料は得られない。

#### 発明の開示

本発明は上記課題を解決するものであって、下記の発明である。

本発明は、基本的には、元素状の金属又は半金属の粉末単体、又はこれに他元素等を添加した混合粉末のボールミル等を用いたメカニカルミリング (MM) 又はメカニカルアロイング (MA) 処理と、それにより得られたナノ結晶微粉末の固化成形処理、又は同成形過程での超塑性を利用した方法により、結晶粒径を

ナノサイズのレベルまで微細化した場合に達成できるその限界に近い強さ（高強度）ないし硬さ（超硬質）及び耐食性をもつバルク材を提供することである。

すなわち、本発明は、下記構成のナノ結晶金属バルク材及びその製造方法である。

（１）金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（２）金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（３）金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（４）金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（５）金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物（ボライド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（６）金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、〔１〕金属又は半金属の酸化物、〔２〕金属又は半金属の窒化物、〔３〕金属又は半金属の炭化物、〔４〕金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）又は〔５〕金属又は半金属の硼化物（ボライド）から選ばれる２種以上の化合物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（７）金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を０．０１～

5. 0質量%含有するものであることを特徴とする前項(1)～(6)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(8) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を0.1～2.0質量%含有するものであることを特徴とする前項(1)～(6)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(9) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、金属酸化物の形態で酸素を0.01～1.0質量%含有したものであることを特徴とする前項(1)～(8)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(10) 金属ナノ結晶粒子の集合体の固化成形過程での脱窒を防ぐため、ナノ結晶金属より窒素との化学的親和力が大きい金属元素を含有せしめてなることを特徴とする前項(1)～(9)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(11) ナノ結晶金属形成成分が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、カルシウム、ベリリウム、アンチモン、イットリウム、スカンジウム、インジウム、ウラン、金、銀、クロム、ジルコニウム、錫、タングステン、タンタル、鉄、ニッケル、コバルト、銅、ニオブ、白金、バナジウム、マンガン、モリブデン、ランタン、ロジウム、炭素、珪素、硼素、窒素、リンから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(12) ナノ結晶金属形成成分が、歯科用白金属元素であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(13) ナノ結晶金属が、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{FeAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{ZrAl}_3$ 、 $\text{NbAl}_3$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Al}$ 、 $\text{Nb}_2\text{Al}$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ 、 $\text{Co}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiNi}$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、又は $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$ 金属間化合物から選ばれるいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(14) 金属ナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルミリング(MM)又はメカニカルアロイング(MA)によって得られたものであることを特徴と

する前項（１）～（１３）のいずれか１項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

（１５）ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、  
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、ナノ結晶金属粉末を製造した後、  
同金属粉末をシース圧延（Sheath Rolling）、放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering）、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（１６）ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、  
窒素源となる物質とともに混合し、  
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶金属粉末を製造した後、  
同金属粉末をシース圧延（Sheath Rolling）、放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering）、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（１７）窒素源となる物質が、金属窒化物であることを特徴とする前項（１６）に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（１８）窒素源となる物質が、 $N_2$ ガス又は $NH_3$ ガスであることを特徴とする前項（１６）記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（１９）メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、〔１〕アルゴンガスなどの不活性ガス、〔２〕 $N_2$ ガス、又は〔３〕 $NH_3$ ガスから選ばれるいずれか１種、又は〔４〕〔１〕～〔３〕から選ばれる２種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする前項（１５）～（１８）のいずれか１項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（２０）メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の $H_2$ ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする前項（１９）に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（２１）メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の $H_2$ ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする前項（１５）又は（１６）に記載のナノ結晶金属バルク材の製

造方法。

(22) ナノ結晶金属形成成分の各微粉末と、金属窒化物を1～10体積%又はナノ結晶金属より窒素との化学的親和力の大きい窒素親和性金属を0.5～10質量%を、

窒素源となる物質とともに混合し、

ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、高窒素ナノ結晶金属粉末を製造した後、

同金属粉末をシース圧延、放電プラズマ焼結、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、

その際のメカニカルアロイング(MA)過程及びメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか又は前記金属元素の窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、

高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とする前項(16)～(21)のいずれか1項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(23) ナノ結晶金属の配合組成が、他元素を0～40質量%含有するものであり、その固化成形の温度が融点ないし融解温度より10%以上低い温度であることを特徴とする前項(15)～(22)のいずれか1項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(24) ナノ結晶の鋼形成成分の各粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶鋼粉末を製造した後、同鋼粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで超塑性発現温度近傍の温度で固化成形処理することを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶鋼バルク材の製造方法。

(25) ナノ結晶の铸铁形成成分の各粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶铸铁粉末を製造した後、同铸铁粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで超塑性発現温度近傍の温度で固化成形処理することを特徴とするナノ結晶铸铁バルク材の製造方法。

(26) ナノ結晶の鋼形成成分の各粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶鋼粉末を製造した後、同ナノ結晶鋼粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで固化成形処理して鋼バルク材となし、その後前記鋼バルク材を超塑性発現温度近傍の温度で成形加工することを特徴と

する高硬度・高強度で強靱なナノ結晶鋼成形体の製造方法。

(27) ナノ結晶の鑄鉄形成成分の各微粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶鑄鉄粉末を製造した後、同ナノ結晶鑄鉄粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで固化成形処理して鑄鉄バルク材となし、その後前記鑄鉄バルク材を超塑性発現温度近傍の温度で成形加工することを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶鑄鉄成形体の製造方法。

以上述べたとおり、本発明によれば、金属単体又はこれに他元素を添加した粉末材料をメカニカルミリング(MM)又はメカニカルアロイング(MA)処理すると、いずれも超微細結晶粒組織をもつ粉末となり、同粉末の融点ないし融解温度より10%低い温度以下での固化成形により、そのバルク材の製造をより容易に達成できる。

鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウムなどの実用金属単体の粉末に炭素、ニオブ、チタンなどを添加した混合粉末をメカニカルアロイング(MA)処理すると、より超微細な結晶粒組織となり、前記のような固化成形により、容易にナノ結晶粒組織をもつバルク材となつて、その強さ、硬さは溶解法よるものに比べ、はるかに高い値を示す。

また、ナノ結晶材料においては、その結晶粒の大きさ、組成などの適当な選択により、超塑性が発現され、この現象は、MA粉末の固化成形プロセスに効果的に適用できる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明実施例で用いられる鉄、コバルト、ニッケル各元素の粉末に他元素(A)を15原子%添加し、50hメカニカルアロイング(MA)処理したときの各元素の平均結晶粒径を示すグラフ図である。

第2図は、本発明実施例で用いられる鉄の結晶粒径 $D_F$ と添加した溶質元素の粒界偏析因子 $\beta$ の対数 $\log \beta$ との関係を示すグラフ図である。

第3図は、本発明実施例で用いられるコバルトの結晶粒径 $D_C$ と添加した溶質元素の粒界偏析因子 $\beta$ の対数 $\log \beta$ との関係を示すグラフ図である。

第4図は、本発明実施例で用いられる試料の結晶粒径 $D$ とタンタルの添加量(原子%)との関係を示すグラフ図である。

#### 発明を実施するための最良の形態



次に本発明の実施の形態について説明する。

本発明では、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅などの単体金属の元素状粉末又はこれらの単体金属の粉末に他元素を添加したものをボールミル等を用いて、アルゴンガスなどの雰囲気中にて室温でのメカニカルミリング（MM）又はメカニカルアロイング（MA）処理を施す。

MM又はMA処理された粉末は、ボールミルによって付加された機械的エネルギーにより、10～20 nm前後の結晶粒径まで容易に微細化し、例えば粒径約25 nmまで微細化した鉄のビッカース硬さは1000程度となる。

次いで、そのようなMM、MA処理粉末を約7 mm内径のステンレス鋼チューブ（シース）に真空封入し、これを融点ないし融解温度より10%低い温度以下で圧延機を用いたシース圧延により固化成形すると、例えば鉄の場合は1.5 GPa以上の耐力を示す厚さ1.5 mm程度のシートを容易に製造することができる。

また、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅などの元素状粉末に炭素、ニオブ、チタンなど他元素等を0.5から15質量%程度添加した混合粉末に、ボールミル等を用いたメカニカルアロイング（MA）処理を施すと、MA過程での微細化は一層促進され、その結晶粒径は数ナノオードのものとなる。

また、前項に記載のメカニカルアロイング（MA）処理粉末に通常、MA処理過程で酸化鉄の形態で必然的に混入する酸素の量を0.5質量%程度までに調整し、固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制する。このような抑制効果を高めるため、メカニカルアロイング（MA）処理粉末にAlN、NbNなどの粒子分散剤を1～10体積%、特に3～5体積%添加することはより好ましい。

本発明では、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅など単体金属の粉末又はこれらの単体金属の粉末に他元素を添加したものをメカニカルミリング（MM）又はメカニカルアロイング（MA）処理して、ナノサイズの結晶粒組織の粉末を製造し、これにシース圧延、押出し加工などの固化成形を施すと、メカニカルミリング（MM）又はメカニカルアロイング（MA）処理過程で必然的に生成する若干量の酸化鉄を、酸素量として0.5質量%程度まで調整することによって、その酸化鉄などの結晶粒界に対するピン止め効果（pinning effect）により、結晶粒の粗大化が抑制されて、ナノ結晶材料の製造をより効果的に行うことができる。

## 実施例

以下、本発明の実施例について添付図面を参照しながら説明する。

### 実施例 1 :

図 1 は、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の粉末に他元素 (A) として炭素 (C)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、チタン (Ti) などを 15 原子% 加えた  $M_{85}A_{15}$  (原子%) ( $M$ =鉄、コバルト又はニッケル) 組成の元素状混合粉末を 50 h (時間) メカニカルアロイング (MA) 処理したときの鉄、コバルト、ニッケルの各元素の平均結晶粒径の変化を示すグラフ図である。

ここで  $D_{Fe}$ 、 $D_{Co}$ 、 $D_{Ni}$  はそれぞれ鉄、コバルト、ニッケルの平均結晶粒径 (nm) である。本図より、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の結晶粒微細化は、炭素、ニオブ、タンタル、チタンなどによって、より効果的に促進され、三元素とも数ナノオードの粒径まで微細化されることが解る。

また、銅、アルミニウム、チタンの場合も、他元素添加により、結晶粒の微細化が促進され、これらの元素においては、とくに炭素、リン、ホウ素の効果が大きかった。

他元素 A : 炭素 (C)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、リン (P)、ホウ素 (B) など (図中、窒素 N データは鉄のみに関するもの)。

図 2 は鉄の結晶粒径  $D_{Fe}$  と添加元素 (A) の鉄中における粒界偏析因子  $\beta$  の常用対数  $\log \beta$  の値との関係を示すグラフ図である。

添加元素 A は、炭素 (C)、窒素 (N)、タンタル (Ta)、バナジウム (V) などである。

本図より  $\log \beta$  の大きいものほど MA 処理過程での結晶の微細化効果が大きいことが解る。

図 3 はコバルトの結晶粒径  $D_{Co}$  と添加元素 (A) のコバルト中における粒界偏析因子  $\beta$  の常用対数  $\log \beta$  の値との関係を示すグラフ図である。

添加元素 A は、炭素 (C)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta) などである。

本図より、この場合も  $\log \beta$  の値の大きいものほど MA 処理過程での結晶粒の微細化効果が大きいことが解る。

### 実施例 2 :

図 4 は、鉄、クロム、ニッケル、タンタルの元素状混合粉末を窒化鉄とともに

に100hMA処理して得た $Fe_{94-y}Cr_{18}Ni_{18}Ta_yNi_{10}$  (原子%) ( $y=0 \sim 15$ ) 試料の平均結晶粒径 $D$  (nm) とタンタルの添加量 $y$  (原子%) の関係を示したグラフ図である。

本図より、鉄と添加元素との二成分系材料において、その粒界偏析因子 $\beta$ の大きい元素は、鉄との多成分系材料においても、MA処理過程での結晶粒の微細化効果が大きいことが示されている。

### 実施例3：

鉄と炭素の元素状混合粉末をメカニカルアロイング (MA) 処理 (MA処理時間：200h) して、 $Fe_{99.8}C_{0.2}$  (質量%) の粉末試料を取得した。次いで、それをステンレス鋼チューブ (Sheath) へ真空封入した後、シース圧延 (Sheath Rolling) (成形圧力：98MPa、成形温度：900℃) して、下記表1に示す固化成形体 (バルク材) を得た。

[表1]

鉄と炭素の元素状混合粉末からのメカニカルアロイング (MA) 処理

$Fe_{99.8}C_{0.2}$  (質量%)

粉末試料のステンレス鋼チューブ (Sheath) への真空封入による

シース圧延 (Sheath Rolling) 固化成形体 (SR成形片) の平均結晶粒径 $D$ 、

ビッカース硬さ $H_v$ 、及び酸素分析値

(MA処理時間：200h、成形圧力：98MPa、成形温度：900℃)

試料	$D$ nm	$H_v$	酸素 質量%
SR成形片*	23	980	0.485

$D$ の値はScherrerの式を用いて算出

\* 厚さ約1.4mm

以上の実施例3、表1からみて、本発明によれば、MA処理による結晶粒のナノオーダーまでの超微細化により、そのビッカース硬さ $H_v$ は高炭素鋼のマルテ

ンサイト組織を有する焼入れ材以上の硬さを示すものとなることが解った。

#### 実施例 4 :

鉄、クロム、ニッケル及びタンタルの各成分の元素状粉末と窒化鉄（含有窒素：8.51質量%）の混合粉末から、ボールミルを用いたメカニカルアロイング（MA）（雰囲気：アルゴンガス）により、（a） $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_{13}\text{N}_1$ （質量%）及び（b） $\text{Fe}_{69.25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Ta}_2\text{N}_{0.75}$ （質量%）合金粉末をつくった。

次いで、これらの合金粉末を内径40mmの黒鉛製ダイスに装填して、真空において900℃にて放電プラズマ焼結（SPS）した後、同温度にて更に熱間圧延加工を加え、これを焼なまし（1150℃×15分間）してから水冷処理して得られた固化成形試料の平均結晶粒径d、硬さHv、引張強さ $\sigma_B$ 、伸び $\delta$ 及び酸素・窒素分析値は表2のとおりである。

[表 2]

メカニカルアロイング(MA)処理後、放電プラズマ焼結(真空、900℃)+圧延(真空、900℃)+焼なまし(1150℃×15分間/水冷)を施した固化成形体試料、  
(a) $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_{13}\text{N}_1$ (質量%)及び(b) $\text{Fe}_{69.25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Ta}_2\text{N}_{0.75}$ (質量%)の平均結晶粒径d、硬さHv、引張強さ $\sigma_B$ 、伸び $\delta$ 及び酸素・窒素分析値

試料	d nm		Hv	$\sigma_B$ MPa	$\delta$ %	酸素* 質量%	窒素 質量%
a	MA粉末 試料	固化成形 試料	770	2200	15	0.502	1.02
	20	200					
b	17	150	680	2050	20	0.544	0.746

\* MAに用いた原料粉末の酸素の分析値 : 0.23~0.28質量%

表2からみて、熱間固化成形及び焼なまし過程でかなり大きな結晶粒の成長が生じているが、両成形体試料ともナノサイズレベルの結晶粒組織は保持されている。これは、MA処理した合金粉末中に含まれている酸素即ち金属酸化物の結晶粒界に対するピニング効果によるものと解釈される。

また、両合金において、窒素固溶と結晶粒の超微細化の両効果によって、硬さHv、引張強さ $\sigma_B$ とも極めて大きな値になっていることが解った。

粉末材料の固化成形に超塑性を利用するには、まず、材料における結晶粒が極微細であることと超塑性による変形過程で結晶粒の成長を極力抑制することが最も重要となる。

本発明によれば、原料粉末のメカニカルアロイング (MA) 処理によりナノサイズの超微細な結晶粒の粉末が容易に得られ、又、同MA処理粉末に必然的に生成する金属酸化物がその固化成過程での粒成長を抑制するので超塑性を利用した固化成形加工が容易になる。

以下に、本発明で超塑性を利用した固化成形実施例について添付の図表を参照しながら説明する。

#### 実施例5：

本発明によれば、炭素鋼組成の材料では、炭素含有量が0.765～2.14% (質量) の過共析鋼組成のメカニカルアロイング (MA) 処理粉末において、超塑性を利用した固化成形を効果的に達成できた。以下にその1例について説明する。

鉄、炭素、クロム、マンガン及びケイ素の各成分の元素状粉末と窒化鉄 (含有窒素：8.51質量%) の混合粉末から、ボールミルを用いたメカニカルアロイング (MA) 処理 (雰囲気：アルゴンガス) により、過共析鋼組成の  $Fe_{96.1-x}C_{1.6}Cr_{1.7}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Si_x$  (質量%) ( $x=1\sim3$ ) 合金粉末を作り、同粉末を内径40mmの黒鉛製ダイスに充填して、真空中において750℃にて成形圧力60MPaの下で15分間のホットプレスを行い、直径40mm、厚さ約5mmの仮焼結体とした。

次いで、800℃において、同焼結体の厚さ方向に歪速度  $10^{-4}/s$  (秒) にて、30分間、圧縮荷重を加えて得た固化成形体の各Si濃度 (x) (質量%) における平均結晶粒径d、硬さHv、引張強さ $\sigma_B$ 、伸び $\delta$ 、及び酸素・窒素分析値は表3のとおりである。

なお、本合金試料に窒素を含有させているのは、その強度を増大させているためである。

表3によると、800℃でのこれらの試料の固化過程は常温での硬さHvの値から判断して、Si濃度2%（質量）以上からより効果的になることが解る。

Si濃度は好ましくは2.0～3.5%（質量）である。

[表3]

メカニカルアロイング(MA)処理後固化成形した  
 $\text{Fe}_{96.1-x}\text{C}_{1.5}\text{Cr}_{1.7}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_{0.2}\text{Si}_x$ （質量%）（ $x=1\sim3$ ）試料の  
 Si濃度と固化成形過程での緻密化及び同成形体機械的性質の関係

Si濃度(x) (質量%)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$d^*$ (nm)	4400	3200	290	240	210
Hv	200	230	570	610	650
$\sigma_B$ (MPa)	----	----	1220	1350	1430
$\delta$ (%)	----	----	24	15	12
酸素 (質量%)	0.445	0.506	0.496	0.431	0.543
窒素 (質量%)	0.202	0.198	0.207	0.210	0.204

\*各x濃度のMA処理粉末の平均結晶粒径：7～20nm

実施例6：

本発明によれば、鑄鉄組成の材料では、炭素の含有量が2.2～4.3%（

質量)の白鑄鉄組成のメカニカルアロイング(MA)処理粉末において、超塑性を利用した固化成形を効果的に達成できた。以下にその1例について説明する。

前記実施例5と同様の方法により、鉄、炭素及びクロムの各成分の元素状粉末と窒化鉄(含有窒素:8.51質量%)の混合粉末からメカニカルアロイング(MA)によって、鑄鉄組成の $\text{Fe}_{94.3}\text{C}_{3.5}\text{Cr}_{2}\text{N}_{0.2}$ (質量%)合金粉末をつくり、同粉末を内径40mmの黒鉛製ダイスに充填して、真空中700℃にて、成形圧力60MPaの下で、15分間のホットプレスにより、直径40mm、厚さ5mmの仮焼結体とした。

次いで、550、600、650、700、750℃の各温度にて同焼結体の厚さ方向に歪速度 $10^{-4}/\text{s}$ にて30分間圧縮荷重を与えて得た固化成形体の各成形温度Tにおける平均結晶粒径d、硬さHv、引張り強さ $\sigma_B$ 、伸び $\delta$ 及び酸素・窒素分析値は表4のとおりである。

[表4]

メカニカルアロイング(MA)処理した $\text{Fe}_{94.3}\text{C}_{3.5}\text{Cr}_2\text{N}_{0.2}$ (質量%)  
粉末合金の固化成形温度と同成形体の機械的性質

T (°C)	550	600	650	700	750
d (nm)	2080	2510	150	230	270
Hv	145	210	810	740	690
$\sigma_B$ (MPa)	—	—	1610	1530	1380
$\delta$ (%)	—	—	10	17	23
酸素 (質量%)	0.503	0.469	0.457	0.432	0.425
窒素 (質量%)	0.205	0.208	0.201	0.204	0.207

表4によると、各試料の固化過程は、常温におけるその硬さから判断して650℃以上の温度からより効果的になることが解る。

実施例7：

前記実施例6と同様の方法により、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム及び鉄の各成分の元素状粉末の混合粉体からメカニカルアロイング(MA)によって、(a)  $\text{Ti}_{88}\text{Ta}_6\text{Nb}_4\text{Fe}_2$ (質量%)、(b)  $\text{Ti}_{88}\text{Nb}_6\text{Zr}_4\text{Fe}_2$ (質量%)及び(c)  $\text{Ti}_{88}\text{Zr}_6\text{Ta}_4\text{Fe}_2$ (質量%)合金粉末を作り、同粉末を内径40mmの黒鉛ダイスに装填して、真空中850℃にて成形圧力60MPaの下で15分間ホットプレスにより直径40mm、厚さ5mm、の仮焼結体とした。

次いで、種々の温度で同焼結体の厚さ方向に歪速度 $10^{-4}/\text{s}$ にて15分間圧縮荷重を与え、その焼結体の常温での硬さが急激にし始める温度を超塑性の開



始温度 $T_{sp}$ として求めた。結果は表5のとおりであった。

[表5]

メカニカルアロイング(MA)処理した、(a) $Ti_{88}Ta_6Nb_4Fe_2$ (質量%)、  
(b) $Ti_{88}Nb_6Zr_4Fe_2$ (質量%) 及び(c) $Ti_{88}Zr_6Ta_4Fe_2$ (質量%)  
合金粉末の固化成形体の機械的性質と成形過程での軟化(超塑性)開始温度

試料	$d^*$ nm	Hv	$\sigma_B$ MPa	$\delta$ %	$T_{sp}$ °C	酸素 質量%
a	150	720	1700	10	910	0.551
b	190	650	1610	14	890	0.603
c	240	590	1540	22	850	0.675

\* MA処理粉末中の平均結晶粒径 : 14~20nm

表5は、 $T_{sp}$ より50°C高い温度で、 $10^{-4}/s$ の歪み速度にて30分間圧縮荷重を加えて得た固化成形体の平均結晶粒径 $d$ 、硬さHv、引張強さ $\sigma_B$ 、伸び $\delta$ 及び酸素の分析値である。

実施例5(表3)、実施例6(表4)、実施例7(表5)からみて、ナノ結晶から構成されている固化成形体においては、その結晶粒の大きさ、組成などに応じて超塑性の起こる温度が存在し、その温度付近から発現する超塑性によって固化成形過程でのナノサイズレベルでの結晶粒子間の結合がより効果的に起こり、このことが常温での極端に高いバルク材の硬さに反映されているものと解釈されることが解った。

実施例5(表3)において、Si濃度が2質量%以上で固化過程がより効果的になるのは、Siによって、圧縮荷重のもとで、粒成長が大きく、抑制されることによるものと解釈される。

また、実施例7(表5)からみて、Ti基のような高融解温度をもつ合金で

も本発明によるとこれをMA処理によって、ナノサイズの結晶粒からなる粉末にし、比較的低い温度での固化成形処理によって、そのバルク材を製造することができることが解った。

#### 実施例 8 :

メカニカルアロイング (MA) により作製した (a)  $Al_{93.5}Cu_6Zr_{0.5}$  (質量%)、(b)  $Cu_{87}Al_{10}Fe_3$  (質量%)、(c)  $Ni_{48.25}Cr_{39}Fe_{10}Ti_{1.75}Al_1$  (質量%) の合金粉末は固化成形過程においてそれぞれ 430℃、750℃、770℃ 付近の温度で超塑性を示し、その温度は溶解法でつくられたこれらの合金の超塑性開始温度より何れも約 50℃ ほど低かった。

これは、本発明によるナノ結晶材料における結晶粒が超微細なことと、ナノ結晶粒子間及び／又は同粒子の内部に存在する金属酸化物などが結晶粒成長抑制に効果的に働いていることが大きな理由となっているものと解釈される。

本発明によれば、例えばその脆さのため、従来その用途が限られていた鑄鉄や高融点材料又はチタン合金のような難加工材料もメカニカルアロイング (MA) 処理によるナノ結晶粉末の製造と超塑性を利用した固化成形の方法の適用により、前記実施例 6 および実施例 7 で述べたように、従来法では得られない高硬度・高強度で高靱性を有する新規な (ナノ結晶粒の集合体であるバルク材) 材料を容易に製造できることが解った。

#### 産業上の利用可能性

前記本発明で得られたナノ結晶金属バルク材は、下記のような用途に好適に使用される。

##### (1) ベアリング (軸受) 類、

本発明によるナノ結晶金属バルク材を軸受の回転部に用いると、前記の強度特性から、その使用量を大幅に減らすことができるので、これにより、使用材料の節減になるばかりでなく、軸受転動体部の遠心力の大きな低下を通じて、軸受運転時の使用電力を大きく低減することができる。

##### (2) 歯車類

歯車の材料に多く用いられている金属材料では、その表面部 (歯面部) には耐摩耗性をもたせ、そして内部には強い靱性をもたせるという相矛盾する性質を一つの部品に与える必要があるため、この場合は、歯面部への浸炭などと焼入・焼きもどしとを組み合わせたかなり高度な技術と熟練を要する表面硬化処理が必要と

なるが、本発明による、例えば押し出し加工で製造した超硬質で強靱な特性を有するナノ結晶金属バルク材をこれに用いる場合は、そのような表面硬化などの処理は不要である。

### (3) 熱間加工用工具、押出工具類

例えば、高温切削工具材として多く用いられているモリブデン系の高速度鋼のような焼入れ・焼きもどし材では、そのマトリックスが昇温域で不安定な焼きもどしマルテンサイト相からなるために、400℃付近の温度以上では急激に軟化する性質をもっている。しかし本発明によるナノ結晶金属バルク材は、そのマトリックス自体が安定相からなるため、そのような温度域で急激な軟化を示すことはないので、より優れた熱間加工向けの工具材料として用いることができる。

また、本発明によるナノ結晶金属バルク材は、上記のような熱的に比較的安定なマトリックスからなるため、使用時に熱的変化の激しい押出し工具などにも、より効果的に用いることができる。

### (4) 医療器具類その他

チタン系バルク材や高窒素クロム－マンガン系オーステナイト鋼は、ニッケルを含有するクロム－ニッケル系オーステナイトステンレス鋼と異なり、人体に皮膚炎などの疾病をひき起こすことがなく、外科医が用いるメス、医療用低温器具類、その他一般用のナイフ、工具類の材料としても有望といえる。

## 請 求 の 範 囲

(1) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(2) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(3) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(4) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(5) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物（ボライド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(6) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、  
(1) 金属又は半金属の酸化物、(2) 金属又は半金属の窒化物、(3) 金属又は半金属の炭化物、(4) 金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）又は(5) 金属又は半金属の硼化物（ボライド）から選ばれる2種以上の化合物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(7) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を0.01～5.0質量%含有するものであることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(8) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を0.1～2.0質量%含有するものであることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(9) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、金属酸化物の形態で酸素を0.01～1.0質量%含有したものであることを特徴とする前項(1)～(8)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(10) 金属ナノ結晶粒子の集合体の固化成形過程での脱窒を防ぐため、ナノ結晶金属より窒素との化学的親和力が大きい金属元素を含有せしめてなることを特徴とする前項(1)～(9)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(11) ナノ結晶金属形成成分が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、カルシウム、ベリリウム、アンチモン、イットリウム、スカンジウム、インジウム、ウラン、金、銀、クロム、ジルコニウム、錫、タングステン、タンタル、鉄、ニッケル、コバルト、銅、ニオブ、白金、バナジウム、マンガン、モリブデン、ランタン、ロジウム、炭素、珪素、硼素、窒素、リンから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(12) ナノ結晶金属形成成分が、歯科用白金属元素であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(13) ナノ結晶金属が、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{FeAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$

、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{ZrAl}_3$ 、 $\text{NbAl}_3$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Al}$ 、 $\text{Nb}_2\text{Al}$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ 、 $\text{Co}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiNi}$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、又は $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$ 金属間化合物から選ばれるいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(14) 金属ナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルミリング(MM)又はメカニカルアロイング(MA)によって得られたものであることを特徴とする前項(1)～(13)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(15) ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶金属粉末を製造した後、同金属粉末をシース圧延(Sheath Rolling)、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering)、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(16) ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、高窒素濃度ナノ結晶金属粉末を製造した後、同金属粉末をシース圧延(Sheath Rolling)、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering)、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(17) 窒素源となる物質が、金属窒化物であることを特徴とする前項(16)に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(18) 窒素源となる物質が、 $\text{N}_2$ ガス又は $\text{NH}_3$ ガスであることを特徴と

する前項（１６）記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（１９） メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、（１）アルゴンガスなどの不活性ガス、（２） $N_2$ ガス、又は（３） $NH_3$ ガスから選ばれるいずれか１種、又は（４）（１）～（３）から選ばれる２種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする前項（１５）～（１８）のいずれか１項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（２０） メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の $H_2$ ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする前項（１９）に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（２１） メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の $H_2$ ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする前項（１５）又は（１６）に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（２２） ナノ結晶金属形成成分の各微粉末と、金属窒化物を１～１０体積％又はナノ結晶金属より窒素との化学的親和力の大きい窒素親和性金属を０．５～１０質量％を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素ナノ結晶金属粉末を製造した後、同金属粉末をシース圧延、放電プラズマ焼結、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、その際のメカニカルアロイング（MA）過程及びメカニカルアロイング（MA）処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか又は前記金属元素の窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とする前項（１６）～（２１）のいずれか１項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

（２３） ナノ結晶金属の配合組成が、他元素を０～４０質量％含有するものであり、その固化成形の温度が融点ないし融解温度より１０％以上低い温度であることを特徴とする前項（１５）～（２２）のいずれか１項に記載のナノ結晶

金属バルク材の製造方法。

(24) ナノ結晶の鋼形成成分の各粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶鋼粉末を製造した後、同鋼粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで超塑性発現温度近傍の温度で固化成形処理することを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶鋼バルク材の製造方法。

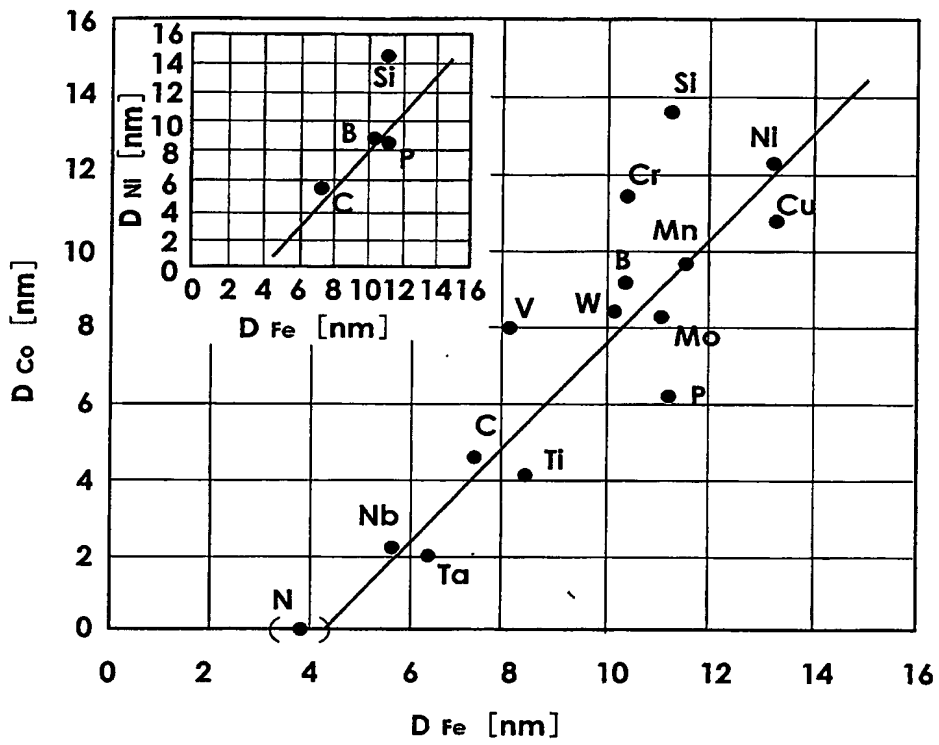
(25) ナノ結晶の鋳鉄形成成分の各粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶鋳鉄粉末を製造した後、同鋳鉄粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで超塑性発現温度近傍の温度で固化成形処理することを特徴とするナノ結晶鋳鉄バルク材の製造方法。

(26) ナノ結晶の鋼形成成分の各粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶鋼粉末を製造した後、同ナノ結晶鋼粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで固化成形処理して鋼バルク材となし、その後前記鋼バルク材を超塑性発現温度近傍の温度で成形加工することを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶鋼成形体の製造方法。

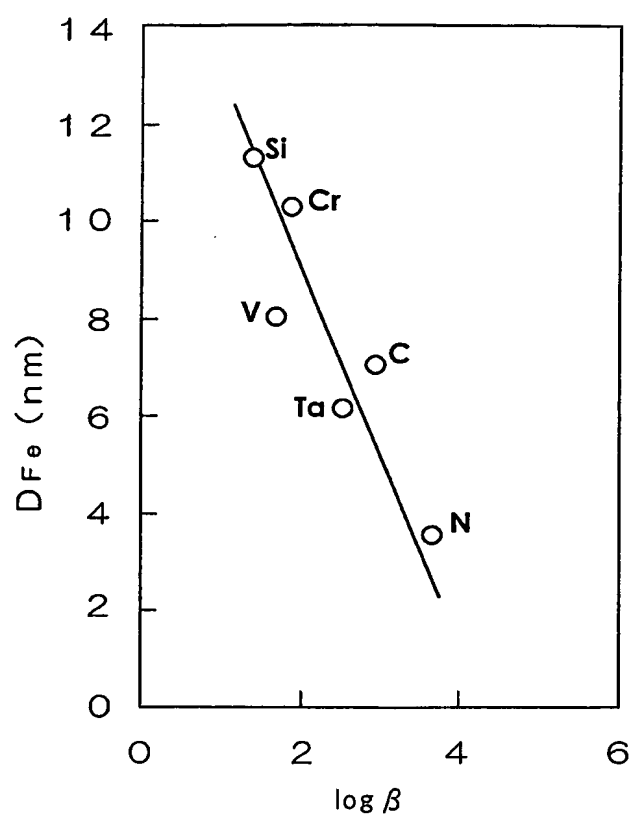
(27) ナノ結晶の鋳鉄形成成分の各微粉末をボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶鋳鉄粉末を製造した後、同ナノ結晶鋳鉄粉末を放電プラズマ焼結、ホットプレス、押出し成形、圧延等の熱間固化成形又は爆発成形などで固化成形処理して鋳鉄バルク材となし、その後前記鋳鉄バルク材を超塑性発現温度近傍の温度で成形加工することを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶鋳鉄成形体の製造方法。



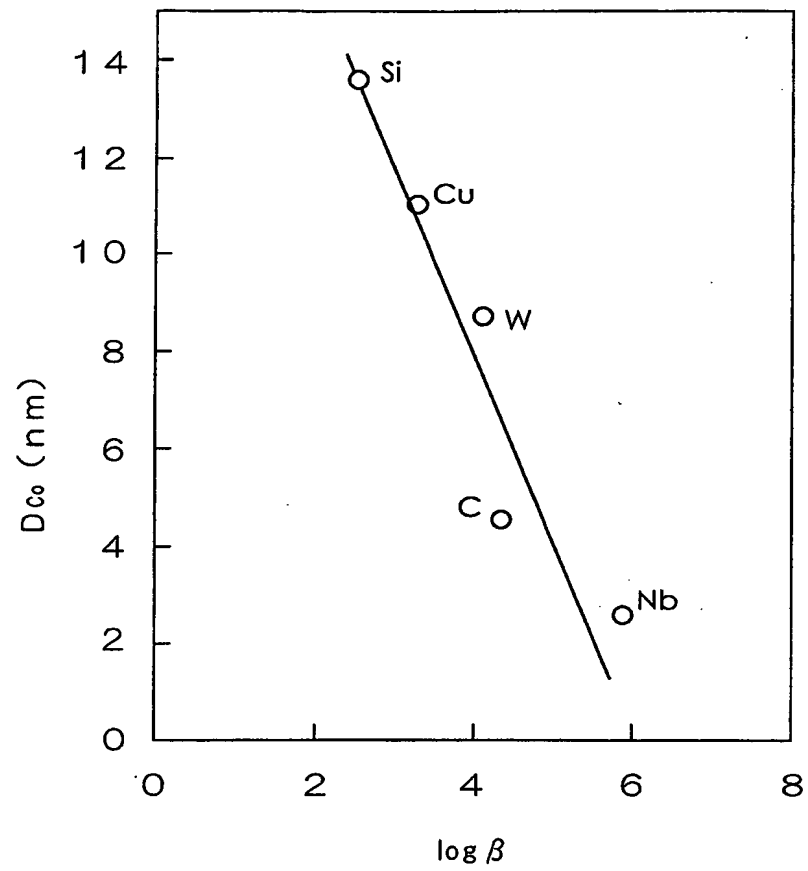
F i g . 1



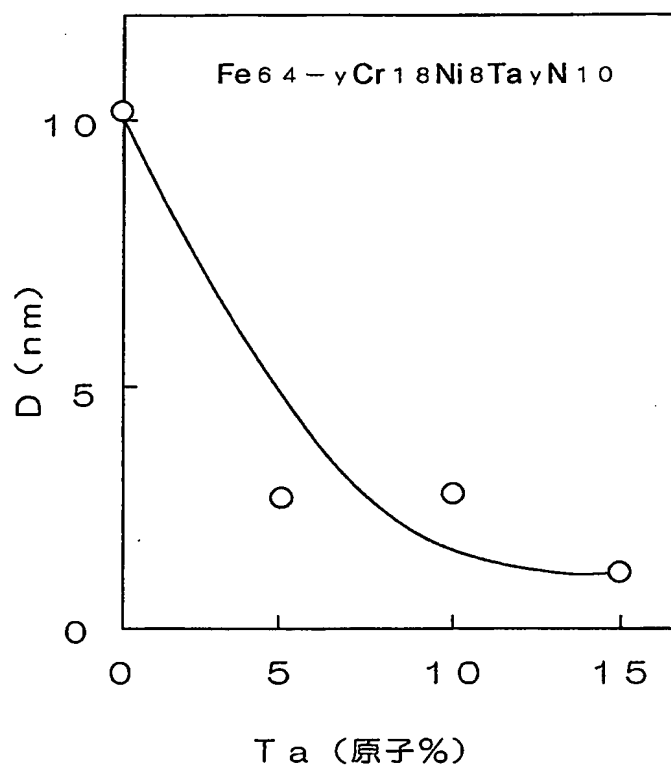
F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12530

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22C33/02, 1/05, B22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C33/02, 1/05, B22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Harumatsu MIURA "Mechanical Alloying ni yori Sakusei Shita Kochisso Nano Kessho Austenite Stainless-Ko Funmatsu no Nekkan Koka Seikei Katei deno Chisso no Kyodo", Current Advances in Materials and Processes, Vol.15, No.3, (2002), pages 454 to 457	1-23 24-27
X Y	Harumatsu MIURA "Mechanical Alloying ni yotte Sakusei Shita Kochisso Stainless-Ko Funmatsu no Austenite-Ka to Koka Seikei", Current Advances in Materials and Processes, Vol.13, No.3, (2000), pages 362 to 363	1-23 24-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 December, 2003 (19.12.03)Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12530

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Harumatsu MIURA, Preparation of Nanocrystalline High-Nitrogen Stainless Steel Powders by Mechanical Alloying and Their Hot Compaction, Materials Transactions, Vol.42, No.11, (2001), pages 2368 to 2373	1-23 24-27
X Y	JP 10-88289 A (Hitachi, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; examples (Family: none)	1-23 24-27
X Y	JP 11-43748 A (Hitachi, Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims; examples (Family: none)	1-23 24-27
X Y	EP 1234894 A1 (Hitachi, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; examples & JP 2002-256400 A	1-23 24-27
X Y	US 4909840 A (Wolfgang Schlump), 20 March, 1990 (20.03.90), & JP 63-286501 A	1-23 24-27
X Y	JP 5-117716 A (Hiroshi KIMURA), 14 May, 1993 (14.05.93), Claims 1 to 2, 7; Par. Nos. [0002], [0007], [0018], [0025], [0032]; examples (Family: none)	1-23 24-27
X Y	JP 2001-207202 A (Shigeru MASHITA), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; Par. No. [0015]; examples (Family: none)	1-23 24-27
Y	JP 2002-206102 A (Sumitomo Coal Mining Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Column 10, lines 40 to 46 (Family: none)	24-27

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C33/02, 1/05, B22F 1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C33/02, 1/05, B22F 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	三浦春松, メカニカルアロイングにより作製した高窒素ナノ結晶オーステナイトステンレス鋼粉末の熱間固化成形過程での窒素の挙動, 材料とプロセス, Vol. 15, No. 3 (2002), p. 454-457	1-23 24-27
X Y	三浦春松, メカニカルアロイングによって作製した高窒素ステンレス鋼粉末のオーステナイト化と固化成形, 材料とプロセス, Vol. 13, No. 3 (2000), p. 362-363	1-23 24-27
X Y	HARUMATSU Miura, Preparation of Nanocrystalline High-Nitrogen Stainless Steel Powders by Mechanical Alloying and Their Hot Compaction, Materials Transactions, Vol. 42, No. 11 (2001), p. 2368-2373	1-23 24-27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛



4K

9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-88289 A (株式会社日立製作所)	1-23
Y	1998.04.07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	24-27
X	JP 11-43748 A (株式会社日立製作所)	1-23
Y	1999.02.16, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	24-27
X	EP 1234894 A1 (株式会社日立製作所)	1-23
Y	2002.08.28, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2002-256400 A	24-27
X	US 4909840 A (Wolfgang Schlump)	1-23
Y	1990.03.20 & JP 63-286501 A	24-27
X	JP 5-117716 A (木村 博) 1993.05.14,	1-23
Y	請求項1-2, 7, 段落【0002】, 【0007】, 【0018】, 【0025】, 【0032】, 実施例 (ファミリーなし)	24-27
X	JP 2001-207202 A (真下 茂)	1-23
Y	2001.07.31, 特許請求の範囲, 段落【0015】, 実施例 (ファミリーなし)	24-27
Y	JP 2002-206102 A (住友石炭鉱業株式会社) 2002.07.26, 第10欄第40-46行 (ファミリーなし)	24-27